

AP20 Rec'd PCT/PTO 20 JUL 2006

Esters insaturés activés, procédé de fabrication et utilisation

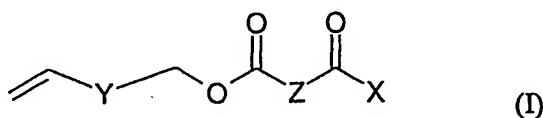
La présente invention concerne de nouveaux esters insaturés activés qui par greffage
5 permettent notamment une augmentation du caractère hydrophobe de polymères fonctionnels.

Les polymères ne possèdent pas toujours des propriétés de surface idéalement adaptées à leur utilisation finale (domaine biomédical, adhésion, techniques séparatives, etc.). Le greffage est une technique permettant de fixer, directement ou indirectement, par liaison
10 covalente à la surface d'un polymère, une ou plusieurs molécules choisies pour leurs propriétés spécifiques. Le greffage modifie donc la chimie de surface du polymère et par là même son comportement de surface. Le polymère possède ainsi de nouvelles propriétés mieux adaptées.

Il est connu que les propriétés physico-chimiques des polymères fonctionnels peuvent être modifiées par greffage sur ces polymères de molécules chimiques. En fonction de la nature de la molécule greffée, les propriétés hydrophiles ou hydrophobes du polymère vont être modifiées, de plus la réactivité du polymère greffé peut également être modifiée si ladite molécule chimique présente des groupements fonctionnels susceptibles de
20 réagir.

L'homme du métier est toujours à la recherche de nouvelles molécules, susceptibles d'être greffées sur un polymère fonctionnel, pour modifier son caractère hydrophobe et/ou sa réactivité.

25 La présente invention concerne des composés de formule (I).



dans laquelle

- X représente un groupement activant la fonction carbonyle située en alpha ;
Y représente un radical aliphatique saturé en C₆-C₂₀, linéaire ou ramifié, éventuellement
30 substitué par un ou plusieurs radicaux alcoxy en C₁-C₁₀ ; et
Z représente un radical aliphatique en C₂-C₁₀ linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé.

Au sens de la présente invention, on entend par groupement activant un groupement électroattracteur ou un groupement électronégatif ayant un effet inductif attracteur et/ou un effet mésomère attracteur. Ce groupement électroattracteur ou électronégatif permet ainsi d'accroître le caractère électrophile du groupement carbonyle, situé en alpha. Ce
5 groupement activant permet d'une part d'augmenter l'électrophilie du carbonyle, donc sa réactivité, et d'autre part de stabiliser l'anion obtenu par départ de ce groupe. Le groupement activant est en général également un bon groupe partant.

Comme exemple de groupement activant, on peut notamment citer les halogènes (on aura alors un halogénure d'acide), les carboxylates (on aura alors un anhydride d'acide), les
10 phénols éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes électroattracteur, les hydroxylamines substituées ou les hétérocycles azotés tels que l'imidazole ou le tétrazole. Par contre, dans le cadre de la présente invention, les radicaux alkoxy ne sont pas des groupements activants.

Dans le cadre de la présente invention, on désignera par l'expression « fonction
15 carbonyle activée » la fonction carbonyle du composé de formule (I) située en alpha du groupement activant.

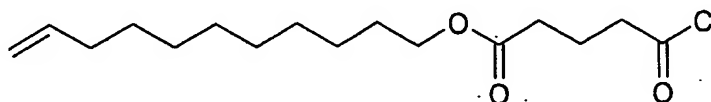
Au sens de la présente invention, on entend par l'expression « radical aliphatique insaturé » de préférence un radical alcényle.

Selon une variante de l'invention, X représente un atome d'halogène, en particulier de
20 chlore, de brome ou de fluor, encore plus avantageusement un atome de chlore. En raison de l'instabilité des iodures d'acides, on préfère ne pas utiliser de composés dans lesquels X représente un atome d'iode. Lorsque X représente un atome de chlore, de brome ou de fluor, il active la fonction carbonyle située en alpha par un effet inductif attracteur.

Selon une autre variante de l'invention, X représente un groupement activant choisi dans
25 le groupe constitué par un radical hétérocyclique azoté conjugué, tel que le radical imidazolyle, un radical R-C(O)-O-, tel que le radical pivaloyloxy, un radical R-O-C(O)-O-, dans lequel R représente un radical alkyle linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé en C₁-C₆, tel que le radical tertiobutyle, isobutyle, isopropényle, néopentyle.

Y représente avantageusement un radical -(CH₂)_n- dans lequel n vaut 6 à 20,
30 avantageusement 6 à 15. Dans le cadre de la présente invention, Z représente avantageusement un radical aliphatique en C₂-C₆, encore plus avantageusement un radical aliphatique choisi dans le groupe constitué par les radicaux -(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-, -

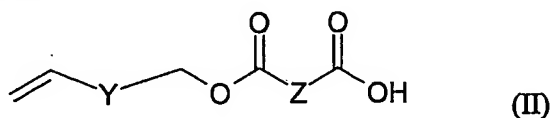
CH₂-CH(CH₃)-CH₂- et -CH₂-C(CH₃)₂-CH₂-. Un composé avantageux selon la présente invention est un composé pour lequel Z représente le radical aliphatique -(CH₂)₃- et Y représente le radical octanediyle, de formule -(CH₂)₈-. Le composé préféré selon la présente invention est l'acide pentanedioïque monoundec-10-ényle ester monochlorure, encore dénommé le monoundec-10-ényle ester, monochlorure de l'acide pentandioïque de formule :



Le composé selon l'invention, de formule (I), est particulièrement intéressant du fait que ses deux extrémités sont ensuite susceptibles de réagir avec des composés fonctionnels.

En effet, la fonction carbonyle activée et la liaison vinylique sont très réactives.

La présente invention concerne également, en tant que produits intermédiaires, des composés de formule (II)



dans laquelle

Y représente un radical aliphatique saturé en C₆-C₂₀, linéaire ou ramifié, éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alcoxy en C₁-C₁₀ ; et

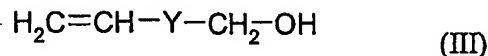
Z représente un radical aliphatique en C₂-C₁₀ linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé.

Y représente avantageusement un radical -(CH₂)_n- dans lequel n vaut 6 à 20, avantageusement 6 à 15. Dans le cadre de la présente invention, Z représente avantageusement un radical aliphatique en C₂-C₆, encore plus avantageusement un radical aliphatique choisi dans le groupe constitué par les radicaux -(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂- et -CH₂-C(CH₃)₂-CH₂-. Un composé avantageux selon la présente invention est un composé pour lequel Z représente le radical aliphatique -(CH₂)₃- et Y représente le radical octanediyle, de formule -(CH₂)₈-.

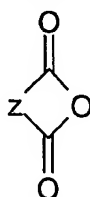
Les composés de formule (II) sont utilisés en tant que produits intermédiaires, pour la fabrication des composés de formule (I). La fonction acide carboxylique, qui n'est pas suffisamment réactive pour réagir notamment avec des fonctions amines et/ou hydroxyles de polymères par exemple, est ensuite activée.

La présente invention concerne également un procédé de synthèse du composé de formule (I) selon l'invention, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes successives suivantes :

- a) formation d'un acide de formule (II) par réaction d'acylation d'un alcool
5 de formule (III)



avec un anhydride d'acide de formule (IV)



(IV)

- dans lesquelles Y, Z et n ont les même significations que celles données pour la formule
10 (I) ;

- b) formation du produit de formule (I) par substitution du radical -OH de l'acide de formule (II) par un radical X, où X a le même signification que celle donnée pour la formule (I).

La réaction de synthèse de l'étape a) est avantageusement réalisée par mélange de
15 l'anhydride d'acide de formule (IV) et de l'alcool de formule (III) à une température comprise entre 80 et 120°C. Suite à ce mélange, le milieu réactionnel est avantageusement maintenu à une température comprise entre 70 et 120°C pendant une période de temps variant généralement de 30 minutes à 5 heures.

L'anhydride d'acide de formule (IV) est avantageusement choisi dans le groupe constitué
20 par l'anhydride succinique, l'anhydride glutarique, l'anhydride 3-méthyl-glutarique et l'anhydride 3,3-diméthyl-glutarique.

Selon une variante de l'invention, X représente un atome d'halogène, de préférence de chlore, de brome ou de fluor, encore plus avantageusement un atome de chlore. Lorsque X représente un atome de chlore, on utilise avantageusement à l'étape b) un agent de
25 chloruration choisi dans le groupe constitué par le phosgène, le diphosgène, le triphosgène, le chlorure de thionyle et le chlorure d'oxalyle. Lorsque l'agent de chloruration est le phosgène, le disphogène ou le triphosgène, on utilise un catalyseur

choisi dans le groupe constitué par les amides N,N-alkyldisubstitués tels que la diméthylformamide, et de préférence la diisobutylformamide ou la dibutylformamide.

Selon une autre variante de l'invention, X représente un groupement activant choisi dans le groupe constitué par un radical hétérocyclique azoté conjugué, tel que le radical

5 imidazolyle, un radical R-C(O)-O-, tel que le radical pivaloyloxy, un radical R-O-C(O)-O-, dans lequel R représente un radical alkyle linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé en C₁-C₆, tel que le radical tertibutyle, isobutyle, isopropényle, néopentyle. Lorsque X représente un tel groupement, le radical hydroxyle de l'acide de formule (II) peut être

10 substitué lors de l'étape b) par réaction avec un chlorure d'acide ou un chloroformiate ou par réaction avec le carbonyldiimidazole dans le cas où X représente le radical imidazolyle.

La présente invention concerne aussi l'utilisation de composés de formule (I), pour augmenter le caractère hydrophobe de polymères comportant des fonctions amines par

15 réaction desdites fonctions amines avec la fonction carbonyle activée des composés de formule (I) pour former des liaisons amides. On obtient alors un polymère partiellement ou totalement greffé dont l'hydrophobie est augmentée. La liaison vinylique peut ensuite réagir avec un autre composé mono ou polyfonctionnel.

Le composé de formule (I) peut ainsi être utilisé pour imperméabiliser à l'eau et/ou

20 perméabiliser à la vapeur d'eau des fibres textiles naturelles, notamment des fibres de laine ou de soie, comportant des fonctions amines par formation de liaisons amides entre lesdites fonctions amines des fibres textiles naturelles avec la fonction carbonyle activée du composé de formule (I).

Le greffage, du composé de formule (I), peut être effectué selon des techniques connues,

25 par exemple par trempage.

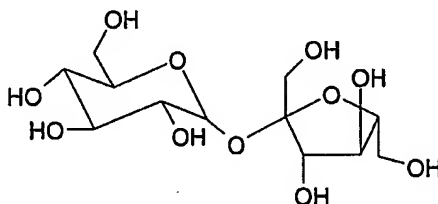
En parallèle ou conjointement, la présente invention concerne aussi l'utilisation d'un composé de formule (I), pour augmenter le caractère hydrophobe de polymères comportant des fonctions hydroxyles par réaction desdites fonctions hydroxyles avec la

30 fonction carbonyle activée dudit composé de formule (I) pour former une liaison ester. On obtient alors un polymère partiellement ou totalement greffé dont l'hydrophobie est

augmentée. La liaison vinylique peut ensuite éventuellement réagir avec un autre composé mono ou polyfonctionnel.

Le greffage, du composé de formule (I), peut être effectué selon des techniques classiques.

- 5 Ainsi, le composé de formule (I) peut être utilisé pour modifier la réactivité d'oligosaccharides par greffage. Par exemple, on peut modifier le motif saccharose, de formule :



- par réaction partielle en milieux aqueux du composé de formule (I), notamment de
10 l'acide pentanedioïque monoundec-10-ényl ester monochlorure, avec le motif saccharose, dont les fonctions hydroxyles ne sont pas protégées, suivi d'un greffage par réaction avec la liaison vinylique de silanes comportant au moins une fonction -Si-H pour conduire à des tensioactifs imperméabilisants.

- Notamment, le saccharose, dont les fonctions hydroxyles ne sont pas protégées, peut être
15 estérifié par ajout du composé de formule (I), par exemple de l'acide pentanedioïque monoundec-10-ényl ester monochlorure, sous agitation, à une solution aqueuse de saccharose, avantageusement à 60 % en poids de saccharose par rapport au poids total du mélange, ajustée à un pH basique, avantageusement d'environ 10, par ajout d'une solution de soude.

20

- La présente invention concerne enfin un support à base de fibres textiles naturelles comportant des fonctions hydroxyles et/ou amines sur lequel est greffé au moins un composé de formule (I) selon l'invention, par formation d'une liaison ester et/ou amide avec lesdites fonctions hydroxyles et/ou amines dudit support, à l'exception des supports
25 à base de fibres cellulosiques. Les fibres textiles naturelles sont avantageusement des fibres de soie ou de laine.

Le composé de formule (I) peut être greffé sur ledit support par toute technique de greffage connue de l'homme de métier, telle que par exemple le greffage par solvant ou par trempage. Par exemple, si ledit support est une matière textile, le brevet FR 693 803

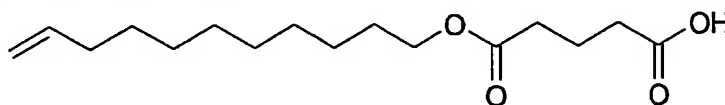
décrit un procédé dans lequel on immerge cette matière textile dans une solution comprenant un agent estérifiant, dans un solvant apolaire neutre vis-à-vis de la matière textile, puis on la presse, on la sèche et enfin on la soumet pendant environ 6 heures à une température supérieure à 35 °C, de préférence à une température comprise entre 70 et 100°C.

L'exemple suivant illustre la présente invention sans toutefois en limiter la portée.

Exemple : Procédé de synthèse de l'acide pentanedioïque monoundec-10-énylester monochlorure

1 mol d'anhydride glutarique ($C_7H_6O_3$, $M=114,1$ g/mol) est chargée à température ambiante, c'est-à-dire environ 25°C, dans un réacteur. Cet anhydride glutarique est chauffé jusqu'à une température de 95°C puis on ajoute rapidement, à cette température d'environ 95°C, une mole d'undécénol ($C_{11}H_{22}O$, $M=170,3$ g/mol). Lors de l'addition de l'undécénol, la température du mélange chute jusqu'à environ 75°C. Le mélange est ensuite chauffé jusqu'à une température de 110°C. Au début du chauffage, on observe une forte exothermie, il faut veiller à ce que la température du mélange ne dépasse pas 120°C. Le mélange est maintenu 1h30 à la température de 110°C.

On obtient ainsi l'acide de formule :



Cet acide est ensuite transformé en chlorure d'acyle par phosgénation.

On ajoute dans le mélange obtenu précédemment, toujours maintenu à une température de 110°C, 0,07% en mole du catalyseur diisobutylformamide puis 1,5 équivalents molaire de phosgène. Le mélange ainsi obtenu est ensuite maintenu à une température de 110°C jusqu'à la fin du dégagement gazeux d'acide chlorhydrique, soit environ pendant 1h30.

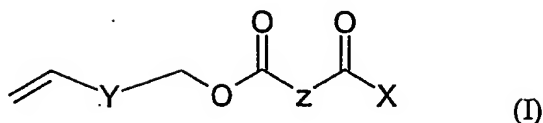
Ce mélange est ensuite refroidi jusqu'à une température de 40-45°C puis il subit un dégazage de l'azote à une température de 40-45°C. Enfin, le mélange dégazé est refroidi jusqu'à une température de 20-25°C.

On obtient l'acide pentanedioïque monoundéc-10-ényl ester monochlorure avec un rendement molaire de 98%. Le composé ainsi obtenu est un liquide de coloration marron. La conformité de la structure du composé obtenu est confirmée par identification par spectroscopie RMN¹H. La pureté du composé, mesurée par argentimétrie, est de

5 97,7% p/p.

REVENDICATIONS

- 5 1. Composé de formule (I)



dans laquelle

X représente un groupement activant la fonction carbonyle située en alpha ;

- Y représente un radical aliphatique en C₆-C₂₀ saturé, linéaire ou ramifié, éventuellement
 10 substitué par un ou plusieurs radicaux alcoxy en C₁-C₁₀ ; et

Z représente un radical aliphatique en C₂-C₁₀ linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé.

2. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que X représente un atome de
 chlore, de brome ou de fluor, avantageusement le chlore.

15

3. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que X représente un groupement
 activant choisi dans le groupe constitué par un radical hétérocycle azoté, un radical R-
 C(O)-O, et un radical R-O-C(O)-O-, dans lequel R représente un radical alkyle linéaire
 ou ramifié, saturé ou insaturé en C₁-C₆.

20

4. Composé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que
 Z représente un radical aliphatique choisi dans le groupe constitué par -(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-,
 -CH₂-CH(CH₃)-CH₂- et -CH₂-C(CH₃)₂-CH₂-.

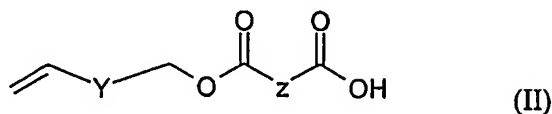
25

5. Composé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que
 Z représente le radical aliphatique -(CH₂)₃- et Y représente le radical octanediyle, de
 formule -(CH₂)₈-.

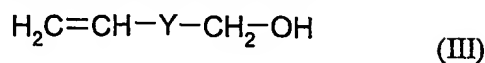
30

6. Procédé de synthèse du composé de formule (I) selon l'une quelconque des
 revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes successives
 suivantes :

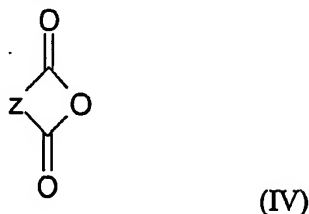
a) formation d'un acide de formule (II)



par réaction d'acylation d'un alcool de formule (III)



5 avec un anhydride d'acide de formule (IV)



dans lesquelles Z, Y et n ont les même significations que celles données pour la formule (I) ;

b) formation du produit de formule (I) par substitution du radical -OH de
10 l'acide de formule (II) par un radical X, où X a le même signification que celle donnée pour la formule (I).

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que la réaction de synthèse de
l'étape a) est réalisée par mélange à une température comprise entre 80 et 120°C de
15 l'anhydride d'acide de formule (IV) et de l'alcool de formule (III).

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que suite audit mélange de
l'anhydride d'acide de formule (IV) et de l'alcool de formule (III), la température du
milieu réactionnel est maintenue à une température comprise entre 70 et 120°C.

20

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 8, caractérisé en ce que
l'anhydride d'acide de formule (IV) est choisi dans le groupe constitué par l'anhydride
succinique, l'anhydride glutarique, l'anhydride 3-méthyl-glutarique et l'anhydride 3,3-
diméthyl-glutarique.

25

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 9, caractérisé en ce que X
représente le chlore.

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que à l'étape b), on utilise un agent de chloruration choisi dans le groupe constitué par le phosgène, le diphosgène, le triphosgène, le chlorure de thionyle et le chlorure d'oxalyle.

5

12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que lorsque l'agent de chloruration est le phosgène, le diphosgène ou le triphosgène, on utilise un catalyseur choisi dans le groupe constitué par les amides N,N-alkyldisubstituées.

10 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 9, caractérisé en ce que X représente un groupement activant choisi dans le groupe constitué par un radical hétérocycle azoté, un radical $R-C(O)-O-$, et un radical $R-O-C(O)-O-$, dans lequel R représente un radical alkyle linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé en C_1-C_6 .

15 14. Utilisation d'un composé de formule (I) selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, pour augmenter le caractère hydrophobe de polymères comportant des fonctions amines par réaction desdites fonctions amines avec ledit composé de formule (I) pour former une liaison amide.

20 15. Utilisation selon la revendication 14, pour imperméabiliser à l'eau et/ou perméabiliser à la vapeur d'eau des fibres textiles naturelles, notamment des fibres de laine ou de soie.

25 16. Utilisation d'un composé de formule (I) selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, pour augmenter le caractère hydrophobe de polymères comportant des fonctions hydroxyles par réaction desdites fonctions hydroxyles avec ledit composé de formule (I) pour former une liaison ester.

30 17. Utilisation d'un composé de formule (I) selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, pour modifier la réactivité d'oligosaccharides par greffage dudit composé de formule (I) au niveau d'au moins une fonction hydroxyle dudit saccharose par formation d'une liaison ester.

18. Support à base de fibres textiles naturelles comportant des fonctions hydroxyles et/ou amines sur lequel est greffé au moins un composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 par formation d'une liaison ester et/ou amide avec lesdites fonctions hydroxyles et/ou amines dudit support, à l'exception des supports à base de fibres cellulosiques.

19. Support selon la revendication 18, caractérisé en ce que les fibres textiles naturelles sont des fibres de soie ou de laine.